

Исследование очистки вод от ионов меди модифицированными плодовыми оболочками зерновых культур

© 2025. С. В. Степанова, д. т. н., профессор,

А. А. Алексеева, к. т. н., доцент,

Казанский национальный исследовательский технологический университет,

420015, Россия, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68,

e-mail: annank90@mail.ru

В статье оценена возможность использования отходов сельского хозяйства для удаления из сточных вод ионов меди, а также повышение сорбционной ёмкости образцов плодовых оболочек зерновок ячменя, пшеницы и овса обработкой 1% раствором H_2SO_4 . Изучены механизмы сорбции ионов меди из модельных вод для исходных и модифицированных образцов плодовых оболочек зерновых культур по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха. Модификация плодовых оболочек зерновок овса, ячменя и пшеницы 1% раствором H_2SO_4 позволяет увеличить степень поглощения ионов металлов из модельных образцов вод, содержащих ионы меди заданной концентрации (2–15%). Показано, что химическая обработка плодовых оболочек зерновых культур не оказывает влияния на механизм процесса сорбции, поскольку константы моделей адсорбции для всех образцов находятся в рамках одного порядка. Рентгенодифракционный анализ и микроскопические исследования показали, что модификация плодовых оболочек зерновых культур позволяет освободить активные сорбционные центры при химической обработке сорбционного материала, а за счёт межмолекулярного взаимодействия удерживать Cu^{2+} на поверхности сорбционного материала, вследствие чего возросла эффективность очистки вод от ионов металлов.

Ключевые слова: плодовые оболочки злаков, химическая модификация, сорбенты, очистка воды, ионы меди.

Study of water purification from copper ions by modified hulls of cereals

© 2025. S. V. Stepanova ORCID: 0000-0003-4831-313X

A. A. Alekseeva ORCID: 0000-0002-6119-1934

Kazan National Research Technological University,

68, Karl Marx St., Kazan, Russia, 420015,

e-mail: annank90@mail.ru

The paper investigates the possibility of using agricultural wastes such as hulls of barley, wheat and oat grains to remove copper ions (Cu^{2+}) from wastewater. The effect of sorption material modification with 1% sulfuric acid solution (H_2SO_4) on water treatment efficiency was studied. Hulls of cereals, which are wastes of grain processing enterprises, were used as sorbents (SM) of copper ions from model waters with Cu^{2+} concentration from 0.3 to 62.9 mmol/L (20–4000 mg/L).

It is shown that modification with 1% H_2SO_4 solution allows increasing the sorption capacity of the investigated materials by 2–15% depending on the initial Cu^{2+} concentration. The maximum sorption capacity of the modified samples is 1.266 mmol/g for barley hulls, 1.186 mmol/g – for wheat hulls, and 1.266 mmol/g – for oats hulls. The calculation of adsorption parameters showed that the process of copper ions sorption for all studied samples corresponds to the Langmuir model in the area of Cu^{2+} concentrations from 0.3 to 15.7 mmol/L and to the Freundlich model at concentrations from 15.7 to 62.9 mmol/L.

Measurements of the degree of crystallinity revealed an increase in the amorphous nature of the material after modification, which was confirmed by diffractometric analysis. Microscopic studies showed that H_2SO_4 treatment alters the surface structure of the sorbent, increasing the specific surface area and releasing active sorption centers. These changes provide a more efficient retention of Cu^{2+} due to intermolecular interactions with the active sorbent centers.

Thus, modified grain hulls of barley, wheat and oat are promising, environmentally friendly and economical sorbent for the removal of copper ions from wastewater. Modification with 1% H_2SO_4 solution provides improvement of sorption characteristics of the material, which makes it applicable for additional treatment of industrial and domestic wastewater containing copper ions.

Keywords: hulls of cereals, chemical modification, sorbents, water purification, copper ions.

Сточные воды (СВ), поступающие в поверхностные и грунтовые водные объекты, могут содержать различные механические, химические и бактериальные загрязнители. Ионы металлов в концентрациях, превышающих нормативы, могут приводить к хроническим проблемам со здоровьем людей, нарушать ход естественных процессов в водных экосистемах.

Загрязнение природных вод соединениями меди является одной из распространённых проблем, связанных с риском возникновения экологического дисбаланса и нарушения здоровья человека. Ионы меди являются токсичными для многих водных организмов, таких как рыба, раки, водные насекомые и микроорганизмы [1]. Норматив содержания Cu^{2+} в воде водоёмов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения составляет не более 1,0 мг/л, Всемирной организацией здравоохранения данный показатель установлен на уровне не более 2,0 мг/л.

Повышенное содержание ионов меди в воде может привести к изменению экосистем, нарушению пищевых цепей, снижению биоразнообразия и даже вымиранию некоторых видов. Источниками поступления ионов меди, как и многих других тяжёлых металлов (ТМ), являются СВ промышленности и сельского хозяйства [1–3]. Следует отметить, что присутствие в воде ионов Cu^{2+} отрицательно сказывается на функционировании водопроводных и сантехнических устройств. Ионы Cu^{2+} относятся к веществам третьего класса опасности.

Среди множества перспективных способов удаления ионов ТМ, а именно Cu^{2+} , из загрязнённых вод можно выделить физико-химические методы [4]. Один из наиболее распространённых методов – это адсорбция, которая относится к популярному методу доочистки вод, поскольку обладает высокой эффективностью, широким диапазоном применения, сравнительно низкими затратами, а также технологической простотой реализации [5–7].

Поглощение ионов ТМ из водных сред методом сорбции осуществляется растительным сырьём различного происхождения: шишки, опилки, листья, плоды и стебли растений, кора деревьев, жом, оболочки орехов и т. д. Кроме того, существуют примеры применения ила, морских водорослей, биомассы бактерий, дрожжей и т. д. [8–13].

Однако, как и в случае с другими методами, необходимо правильно подобрать сорбционный материал (СМ) и оптимальные

условия его применения. Для удаления мешающих веществ, повышения поглощающей способности, избирательности, возможности регенерации и повторного использования растительных отходов в качестве сорбентов их подвергают модификации. Так, например, химическая обработка скорлупы арахиса 3%-ным раствором H_2O_2 при температуре 85 °С приводит к повышению сорбционной ёмкости по отношению к нефти в среднем в 1,4 раза [14]. Применение в качестве СМ опилок акации ушковой, модифицированных растворами минеральных кислот, приводит к повышению сорбционной ёмкости по отношению к Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} в 1,5 раза по сравнению с активированным углем [15].

Цель работы – исследование эффективности применения сорбционного материала на основе плодовых оболочек зерновок ячменя, пшеницы и овса, модифицированных 1% раствором серной кислоты, для удаления ионов меди из сточных вод, а также анализ механизмов адсорбции и влияния модификации на сорбционные свойства сельскохозяйственных отходов.

Объекты и методы исследования

В продолжение работ [16, 17] с целью увеличения эффективности очистки воды и выявления механизмов поглощения (МП) Cu^{2+} плодовыми оболочками зерновок ячменя, пшеницы и овса проведена модификация последних 1%-м раствором серной кислоты. Плодовые оболочки зерновок ячменя, пшеницы и овса являются отходами, образующимися в больших количествах на зерноперерабатывающих предприятиях в процессе шлифовки зерна. Незначительная часть данных материалов используется при производстве комбикорма, остальная масса отходов вывозится на полигоны, либо складывается.

Для проведения эксперимента по удалению ионов меди из загрязнённых СВ были приготовлены модельные воды. Модельная вода представляет собой дистиллированную воду, которая содержит ионы меди заданной концентрации. В качестве модельной воды готовили растворы соли $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией ионов Cu^{2+} от 0,3 до 62,9 ммоль/дм³, что соответствует концентрации ионов меди в сточных водах промышленных предприятий, т. е. 20–4000 мг/дм³ (20, 40, 60, 80, 100, 200, 300, 400, 500, 750, 1 000, 2 000, 3 000, 4 000 мг/дм³). Навески солей использовались с учётом кристаллизационной воды.

В качестве модификатора СМ использовали 1% раствор серной кислоты. В конические колбы объёмом 250 см³ наливали 200 см³ 1% раствора H₂SO₄ и добавляли 5 г исследуемых образцов плодовых оболочек зерновок ячменя, пшеницы и овса. Исследуемые образцы предварительной сушке не подвергались, влажность образцов при нормальных условиях окружающей среды составляла 5–15%. Колбы с содержимым помещали на орбитальный шейкер на 20 мин. Затем полученные образцы отделяли от модификатора через воронку Бюхнера и высушивали при температуре 20 °С до постоянной массы.

Процесс очистки модельных вод проводили в плоскодонных колбах объёмом 250 см³, в которые наливали по 200 см³ растворов, содержащих ионы Cu²⁺, и в них помещали образцы исходного и модифицированного исследуемого СМ массой 1 г. Эксперимент проводили в течение трёх часов при постоянном перемешивании с использованием немодифицированных и модифицированных плодовых оболочек зерновых культур. Затем СМ отфильтровывали через обеззоленный фильтр (синяя лента), а в фильтратах определяли остаточное содержание ионов Cu²⁺ фотометрическим методом в соответствии с РД 52.24.516-2006.

Количество ионов поллютанта, сорбированное 1 г СМ в мг/г, рассчитывали по формуле:

$$A = (C_s - C_e) \cdot V / m, \quad (1)$$

где A – сорбционная ёмкость СМ по отношению к ионам меди, ммоль/г, C_s – начальная концентрация Cu²⁺ в модельном растворе, ммоль/дм³; C_e – конечная концентрация Cu²⁺ в модельном растворе, ммоль/дм³; V – объём модельного раствора, см³; m – масса образца СМ, г.

Для обработки результатов экспериментов вычисляли среднее арифметическое значение из трёх повторностей, результаты статистически обрабатывали с расчётом средних значений и стандартного отклонения. Погрешность измерений составила не более 5±2%, что обеспечивает достоверность полученных данных.

Результаты и обсуждение

В результате проведённых экспериментов по определению адсорбционной ёмкости полученных СМ построены изотермы адсорбции (рис. 1–3). По полученным данным рассчитаны показатели адсорбции ионов Cu²⁺

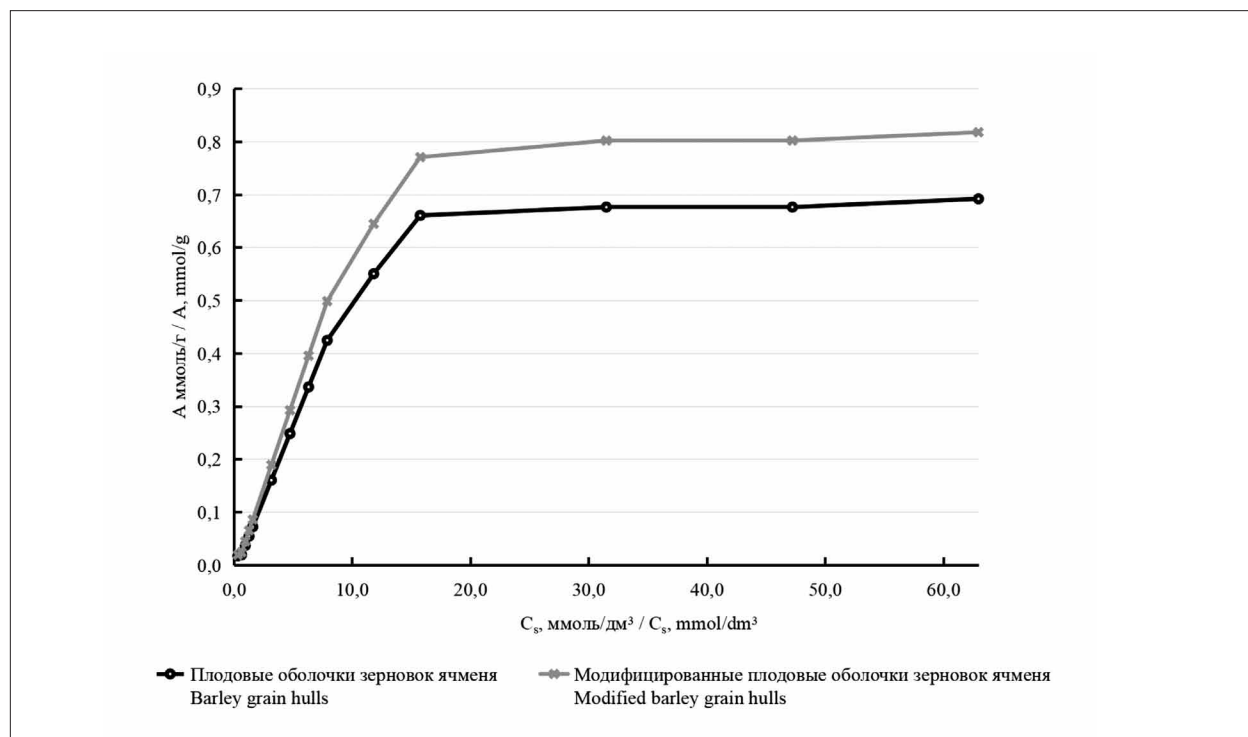


Рис. 1. Изотерма сорбции ионов Cu²⁺ исходными и модифицированными образцами сорбционного материала из плодовых оболочек зерновок ячменя. Обозначения к рисункам 1–3: A – сорбционная ёмкость, C_s – начальная концентрация Cu²⁺ в модельном растворе

Fig. 1. Sorption isotherm of Cu²⁺ ions by original and modified samples of sorbent from barley grain hulls. Legend for figures 1–3: A – sorption capacity, C_s – initial concentration of Cu²⁺ in the model solution

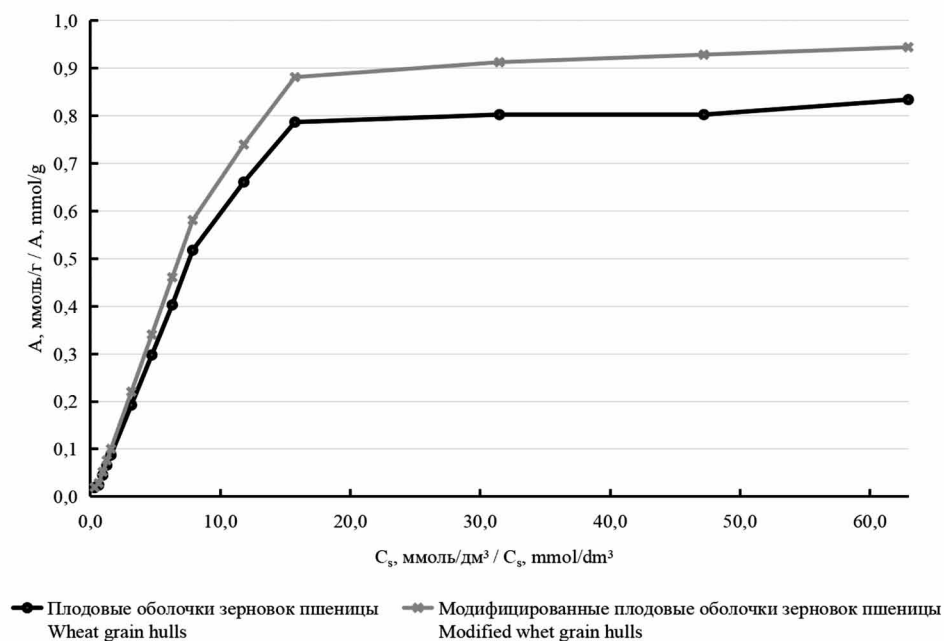


Рис. 2. Изотерма сорбции ионов Cu^{2+} исходными и модифицированными образцами сорбционного материала из плодовых оболочек зерновок пшеницы
Fig. 2. Sorption isotherm of Cu^{2+} ions by original and modified samples of sorbent from wheat grain hulls

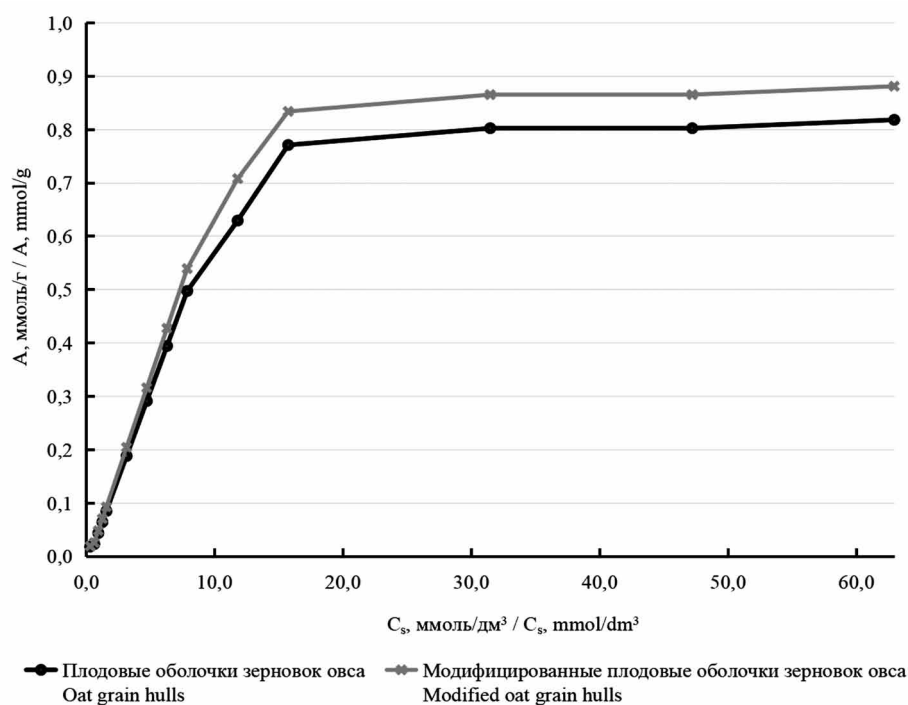


Рис. 3. Изотерма сорбции ионов Cu^{2+} исходными и модифицированными образцами сорбционного материала из плодовых оболочек зерновок овса
Fig. 3. Sorption isotherm of Cu^{2+} ions by original and modified samples of sorbent from oat grain hulls

Таблица 1 / Table 1

Параметры уравнений описания адсорбции Cu^{2+} исследованных образцов сорбентов
Parameters of the equations describing Cu^{2+} adsorption of the studied sorbent samples

Плодовые оболочки зерновок Grain hulls	Коэффициент корреляции R ² Correlation coefficient R ²	Константы Constants	
Модель сорбции Ленгмюра Langmuir sorption model 1/A=1/A _∞ +1/(K _L ·A _∞ ·C _e)			
ячменя / barley	R ² =0,9039	K _L A _∞	0,640 0,927
ячменя (модифицированные) barley (modified)	R ² =0,9119	K _L A _∞	0,075 0,926
пшеницы / wheat	R ² =0,9096	K _L A _∞	0,063 1,185
пшеницы (модифицированные) wheat (modified)	R ² =0,9076	K _L A _∞	0,062 1,186
овса / oat	R ² =0,9018	K _L A _∞	0,063 1,108
овса (модифицированные) oat (modified)	R ² =0,913	K _L A _∞	0,063 1,266
Модель сорбции Фрейндлиха Freundlich sorption model logA=logK _F +1/n·logC _e			
ячменя / barley	R ² =0,7179	K _F n	0,050 1,253
ячменя (модифицированные) barley (modified)	R ² =0,7237	K _F n	0,0589 1,249
пшеницы / wheat	R ² =0,7159	K _F n	0,059 1,246
пшеницы (модифицированные) wheat (modified)	R ² =0,7159	K _F n	0,063 1,239
овса / oat	R ² =0,7250	K _F n	0,057 1,238
овса (модифицированные) oat (modified)	R ² =0,7239	K _F n	0,067 1,241

Примечание к таблицам 1 и 2: C_e – конечная концентрации Cu^{2+} в растворе, ммоль/дм³, A_{∞} – предельная адсорбция; K_L , K_F , n – константы адсорбции.

Note to tables 1 and 2: C_e – final concentration of Cu^{2+} in solution, mmol/dm³, A_{∞} – limiting adsorption; K_L , K_F , n – adsorption constants.

из модельных вод исходными и модифицированными образцами СМ.

Изотермы, представленные на рисунках 1–3, показывают, что модификация всех образцов СМ положительно сказывается на величине сорбционной ёмкости: наблюдается увеличение данного параметра на 2–15% в зависимости от начальной концентрации загрязнителя в воде. При этом наименьшей адсорбционной способностью по отношению к ионам Cu^{2+} обладают исходные, не модифицированные, образцы СМ. Десорбция у исходных и модифицированных образцов СМ не наблюдается даже при максимальных концентрациях ионов меди в модельных растворах – 4000 мг/дм³.

Экспериментально полученные изотермы адсорбции ионов Cu^{2+} в соответствии с основ-

ными типами изотерм адсорбции-десорбции по классификации IUPAC можно отнести к типу 1b, т. е. изотерма выпукла относительно оси абсцисс, и количество адсорбата приближается к пределу при возрастании концентрации ионов Cu^{2+} . Данный тип изотермы сорбции характеризует адсорбцию на микропористых материалах. Кроме того, данный тип изотермы характерен для СМ, которые обладают ограниченной адсорбционной ёмкостью, но имеют высокую степень сродства и притяжения к адсорбату.

Очевидно, что модификация отходов злаковых культур не оказывает влияния на характер сорбции, т. к. изотермы нативных и модифицированных образцов идентичны. Для выявления истинной причины увеличения сорбционной способности образцов после их

модификации, и с целью изучения природы процесса произведён расчёт адсорбционных параметров с использованием уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха. Изотерма Ленгмюра предполагает одинаковую адсорбционную способность для всех активных мест на поверхности сорбента, а изотерма Фрейндлиха учитывает изменяющуюся адсорбционную способность активных мест на поверхности сорбента. В рамках данных моделей методом наименьших квадратов с использованием аппроксимации данных провели обработку экспериментальных изотерм сорбции для всех образцов, результаты представлены в таблице 1.

Как видно из таблицы 1, модификация не оказывает значительного влияния на механизм сорбционного процесса, поскольку константы моделей сорбции для всех образцов находятся в рамках одного порядка. По коэффициенту аппроксимации R^2 очевидно, что для всех образцов СМ наиболее характерна Ленгмюровская сорбция: образование на поверхности СМ однослойной структуры адсорбата, т. е. предполагается мономолекулярная адсорбция, при которой все активные места на поверхности сорбента имеют одинаковую адсорбционную способность. Таким образом, показано, что поверхность нативных и модифицированных образцов СМ однородна и адсорбирует ионы Cu^{2+} [18, 19].

Модель Фрейндлиха, которая предполагает мультислойную адсорбцию, т. е. образование на поверхности сорбента нескольких слоёв адсорбата, также имеет высокие коэффициенты корреляции (табл. 1).

Известно, что мономолекулярная адсорбция по модели Ленгмюра характерна для СМ, которые обладают однородной и равномерной поверхностью [20], однако природные полимеры, в т. ч. образцы плодовых оболочек зерновок ячменя, пшеницы и овса, такой поверхностью не характеризуются. В данном случае коэффициент неоднородности n у модели Фрейндлиха более 1 для всех образцов. Это означает, что адсорбция на поверхности сорбента зависит нелинейно от концентрации Cu^{2+} . В свою очередь, это может свидетельствовать о том, что на поверхности образцов существуют различные типы активных участков, которые притягивают Cu^{2+} . В такой ситуации некоторые участки поверхности могут сильно адсорбировать загрязнитель и насыщаться при низких концентрациях, в то время как другие участки могут проявлять более слабое взаимодействие и поглощать адсорбат при более высоких концентрациях ионов Cu^{2+} .

Исходя из данных, представленных на рисунках 1–3, с целью более детального изучения процесса выдвинуто предположение, что адсорбция ионов Cu^{2+} на участке изотермы от 0,3 до 15,7 ммоль/дм³ возрастает, и происходит активное насыщение поверхности СМ. На участке от 15,7 до 62,9 ммоль/дм³ график выходит на плато, наблюдается равновесие и незначительное повышение адсорбционной ёмкости СМ. Исходя из данных предположений и ссылаясь на ранее проведённые расчёты [16, 17], изотерму сорбции разделили на два участка и рассчитали параметры уравнений для каждого из них. Выявили, что при концентрации меди в модельных водах от 0,3 до 15,7 ммоль/дм³ изотерма сорбции соответствует модели Ленгмюра, а от 15,7 до 62,9 ммоль/дм³ – модели Фрейндлиха.

Параметры уравнений описания адсорбции Cu^{2+} образцами плодовых оболочек зерновок ячменя, пшеницы и овса для различных концентраций Cu^{2+} в модельной воде представлены в таблице 2.

Из таблицы 2 видно, что при концентрациях меди в модельных водах от 15,7 до 62,9 ммоль/дм³ для исходных и модифицированных образцов плодовых оболочек зерновок коэффициенты, степень достоверности и уравнения сорбции имеют подобные или сходные числовые значения. Это свидетельствует о том, что механизм адсорбции при данных концентрациях идентичен. Однако это не объясняет повышенную сорбционную способность исходных растительных отходов в отличие от модифицированных раствором серной кислоты.

Для выявления изменения структуры поверхности сорбционного материала при его модификации и влияния данного факта на характер адсорбции определена степень кристалличности образцов плодовых оболочек. Методом дифрактометрии на примере образцов плодовых оболочек зерновок овса отмечено снижение кристалличности образцов на 0,1 единицы, что свидетельствует об увеличении аморфности сорбционного материала. Дифрактограммы исходных и модифицированных плодовых оболочек зерновок овса представлены на рисунке 4 (см. цв. вкладку V).

Модификация поверхности образцов исследуемых материалов раствором серной кислоты сопровождается изменением структуры материала. Результаты микроскопических исследований, проведённые на атомно-силовом и электронном микроскопе, подтверждают данное предположение. Микрофотографии,

Таблица 2 / Table 2

Параметры уравнений описания адсорбции Cu^{2+} образцами плодовых оболочек зерновок ячменя, пшеницы и овса для различных концентраций Cu^{2+} в модельных растворах
Parameters of the equations describing the adsorption of Cu^{2+} by samples of barley, wheat and oat grain hulls for various concentrations

Плодовые оболочки зерновок Grain hulls	Коэффициент корреляции R ² Correlation coefficient R ²	Константы Constants	
Модель сорбции Ленгмюра C _s от 0,315 до 15,737 ммоль/дм ³ 1/A = 1/A _∞ + 1/(K _L ·A _∞ ·C _e) Langmuir sorption C _s from 0.315 through 15.737 mmol/dm ³			
ячменя / barley	R ² =0,9989	K _L A _∞	4,154 20,576
ячменя (модифицированные) barley (modified)	R ² =0,7361	K _L A _∞	−0,032 −1,558
пшеницы / wheat	R ² =0,9999	K _L A _∞	3,843 17,007
пшеницы (модифицированные) wheat (modified)	R ² =0,7361	K _L A _∞	−0,032 −1,640
овса / oat	R ² =0,9993	K _L A _∞	3,979 17,575
овса (модифицированные) oat (modified)	R ² =0,733	K _L A _∞	−0,032 −1,805
Модель сорбции Фрейндлиха C _s от 15,737 до 62,947 ммоль/дм ³ A = logK _F + 1/n·logC _e Freundlich sorption model C _s from 15.737 through 62.947 mmol/dm ³			
ячменя / barley	R ² =0,9997	K _F n	0,690 25,063
ячменя (модифицированные) barley (modified)	R ² =0,9217	K _F n	0,693 25,063
пшеницы / wheat	R ² =0,9987	K _F n	0,607 33,898
пшеницы (модифицированные) wheat (modified)	R ² =0,9218	K _F n	0,755 27,027
овса / oat	R ² =0,9998	K _F n	0,689 25,063
овса (модифицированные) oat (modified)	R ² =0,998	K _F n	0,770 20,408

Примечание: жирным шрифтом выделены образцы, имеющие наибольший коэффициент корреляции по модели Ленгмюра; C_s – начальная концентрация Cu^{2+} в модельном растворе, ммоль/дм³.

Note: the samples with the highest correlation coefficient according to the Langmuir model are highlighted in bold, C_s – начальная концентрации Cu^{2+} в растворе, ммоль/дм³.

полученные по результатам исследований, представлены на рисунке 5 (см. цв. вкладку V).

Так, для исходных образцов плодовых оболочек зерновок овса наибольшее количество чешуек имеет высоту 400–600 нм, тогда как у образца, обработанного 1%-ным раствором H_2SO_4 – 400 нм.

Таким образом, при химической обработке плодовых оболочек зерновок ячменя, пшеницы и овса, в ходе протекания начальной фазы гидролиза происходит разрушение наиболее доступных и реакционноспособных связей. При этом водный раствор кислоты реагирует с наименее прочными связями в доступных

областях целлюлозы, чередующихся с упорядоченными кристаллическими областями, которое ведёт за собой резкое увеличение удельной поверхности и суммарного объёма мезо- и макропор для всех образцов и, как следствие, возрастает эффективность очистки на 2–15% за счёт освобождения пор от лигнина, гемицеллюлозы.

Заключение

При концентрациях меди в модельных водах от 0,3 до 15,7 ммоль/дм³ у образцов модифицированных плодовых оболочек зерно-

С. В. Степанова, А. А. Алексеева
«Исследование очистки вод от ионов меди модифицированными
плодовыми оболочками зерновых культур». С. 132.

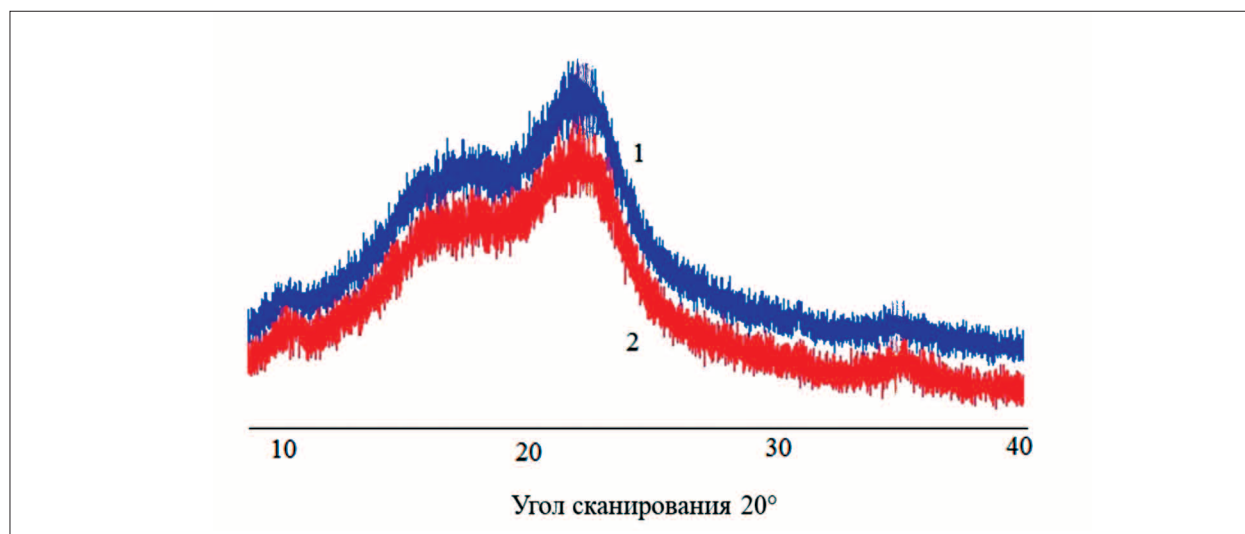


Рис. 4. Дифрактограммы исходных (1) и модифицированных (2) плодовых оболочек зерновок овса
Fig. 4. X-ray diffraction patterns of native (1) and modified (2) oat grain hulls

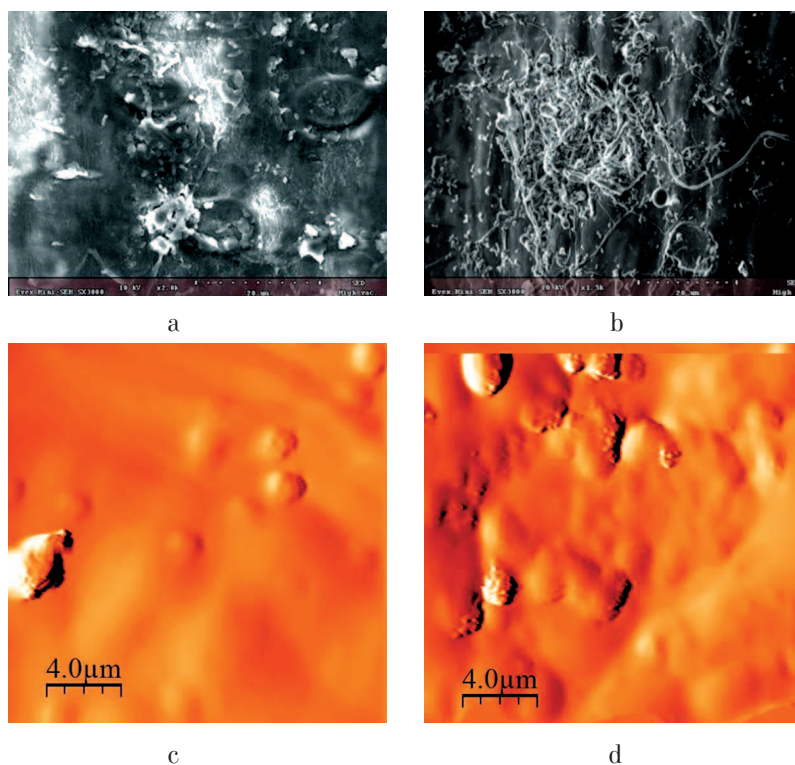


Рис. 5. Микрофотографии поверхности образцов исходных (a, c) и модифицированных плодовых оболочек зерновок овса (b, d)
Fig. 5. Microphotographs of the surface of samples of the original oat grain hulls (a, c) and modified oat grain hulls (b, d)

вок ячменя, пшеницы и овса не наблюдается высокой степени корреляции в соответствии с моделью сорбции Ленгмюра, в отличие от исходных образцов, следовательно, мономолекулярная адсорбция не выражена и насыщение СМ протекает по другому механизму. Известно, что при модификации растительных сорбентов растворами реагентов происходит вымывание из пор мелкодисперсных механических загрязнений. Таким образом, после модификации СМ происходит увеличение его пористости и свободные поры заполняются загрязняющим веществом. Взаимодействие между молекулами H_2SO_4 и активными участками сорбента приводит к изменению поверхностных свойств модифицированных плодовых оболочек зерновок ячменя, пшеницы и овса и увеличению активных адсорбционных мест. Данный факт объясняет увеличение сорбционной ёмкости модифицированных сорбентов по отношению к ионам меди и отсутствие мономолекулярной адсорбции при C_s от 0,3 до 15,7 ммоль/дм³. После того, как поры сорбента заполняются загрязнителем, при C_s от 15,7 до 62,9 ммоль/дм³, процесс идёт по уравнению Фрейндлиха для исходных и модифицированных образцов плодовых оболочек зерновых культур.

Делая вывод из проведённых исследований, можно сказать, что использование плодовых оболочек зерновых культур в качестве СМ для очистки вод от ионов Cu^{2+} является потенциально приемлемым способом очистки СВ. Повышения сорбционной способности материала можно добиться модификацией кислотами при малых концентрациях. Модификация СМ позволяет не только освободить активные сорбционные центры при промывке, но и за счёт межмолекулярного взаимодействия удерживать Cu^{2+} на поверхности СМ. Обработка плодовых оболочек зерновок овса, ячменя и пшеницы 1% раствором H_2SO_4 позволяет увеличить степень поглощения ионов меди из модельных растворов на 2–15%, что свидетельствует о том, что модифицированные плодовые оболочки зерновок ячменя, пшеницы и овса можно рассматривать в качестве эффективного, экономичного и экологичного материала для доочистки воды от данного загрязняющего компонента. Отработанный СМ предлагается регенерировать методом десорбции раствором HCl концентрацией 1,2 моль/дм³ при температуре 20 °С в течении 60 мин при постоянном перемешивании (степень извлечения 65–80%). После двукратного применения СМ на основе плодовых оболочек

зерновых культур предлагается утилизировать термическим способом при температуре 1000 °С в установке с пульсирующим горением. Определён и рассчитан состав золы, полученной при сжигании СМ с сорбированными ионами металлов. Он соответствует 4 классу опасности, что позволяет захоранивать такую золу на полигонах твёрдых коммунальных отходов.

Литература

1. Галимова А.Р., Тунакова Ю.А. Поступление, содержание и воздействие высоких концентраций металлов в питьевой воде на организм // Вестник Казанского технологического университета. 2013. № 20. С. 165–169.
2. Степанова С.В. Очистка вод от ионов меди сточными водами производства целлюлозы из отходов злаковых культур // Вестник технологического университета. 2017. № 19. С. 142–145.
3. Колесников В.А., Нистратов А.В., Колесникова О.Ю., Канделаки Г.И. Комплексный подход к обезвреживанию сточных вод, содержащих ионы меди и лиганда ЭДТА // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. № 2. С. 108–114. doi: 10.6060/ivkkt.20196202.5779
4. Бокиева Ш.К., Тошев Ш.Ш., Дустов Х.Б. Исследования химических методов очистки нефтепромысловых сточных вод // Scientific progress. 2021. Т. 1. № 6. С. 904–908.
5. Николаева Л.А., Айкенова Н.Е., Демин А.В. Адсорбционная очистка сточных вод промышленных предприятий отходом энергетики // Вестник НЦ ВостНИИ. 2021. № 2. С. 102–110. doi: 10.25558/VOSTNI.2021.69.62.011
6. Кумпаненко И.В., Дюбанов М.В., Тамеева В.В. Очистка сточных вод химических производств методом динамической адсорбции // Российский химический журнал. 2021. Т. 65. № 4. С. 61–64. doi: 10.6060/rcj.2021654.10
7. Татаринцева Е.А., Арефьева О.А., Олышанская Л.Н., Петров А.А., Бугера Ф. Извлечение ионов меди и цинка из сточных вод сорбентом на основе хитозана // Теоретическая и прикладная экология. 2023. № 1. С. 148–153. doi: 10.25750/1995-4301-2023-1-148-153
8. Sud D., Mahajan G., Kaur M.P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – a review // Bioresour. Technol. 2008. V. 99. No. 14. P. 6017–6027. doi: 10.1016/j.biortech.2007.11.064
9. Aydin H., Bulut Y., Yerlikaya C. Removal of copper(II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents // J. Environ. Manage. 2008. V. 87. No. 1. P. 37–45. doi: 10.1016/j.jenvman.2007.01.005
10. Biswas S., Siddiqi H., Meikap B.C., Sen T.K., Khiadani M. Preparation and characterization of raw and inorganic acid-activated pine cone biochar and its applica-

tion in the removal of aqueous-phase Pb^{2+} metal ions by adsorption // Water Air Soil Pollut. 2020. V. 231. Article No. 3. doi: 10.1007/s11270-019-4375-7

11. Шайхиев И.Г. Использование компонентов деревьев рода *Quercus* в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из воды. Обзор литературы // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. № 5. С. 151–160.

12. Карабаева М.И., Мирсалимова С.Р., Салиханова Д.С., Мамадалиева С.В., Ортикова С.С. Основные направления использования отходов растительного сырья (скорлупа арахиса) в качестве адсорбентов (обзор) // Химия растительного сырья. 2022. № 1. С. 53–69 doi: 10.14258/jcprm.2022019956

13. Шайхиева К.И., Фридланд С.В., Свергузова С.В. Использование биомассы и отходов от переработки фасоли (*Phaseolus vulgaris*) и гороха (*Pisum sativum*) в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из водных сред (обзор литературы) // Химия растительного сырья. 2021. № 4. С. 47–64. doi: 10.14258/jcprm.2021049125

14. Абдель-Гадир Б.М., Дряхлов О.В., Ягфарова Г.Г., Кузнецова Г.М., Низамеев И.Р., Нефедьев Е.С. Модифицированные растительные сорбенты для очистки воды от нефтяных загрязнений // Башкирский химический журнал. 2019. Т. 26. № 2. С. 75–79. doi: 10.17122/bcj-2019-2-75-79

15. Нгуен Т.К.Т., Галимова Р.З., Дряхлов В.О., Шайхиев И.Г., Свергузова С.В., Воронина Ю.С. Очистка сточных вод от ионов тяжёлых металлов нативными и модифицированными опилками акации ушковой // Экономика строительства и природопользования. 2022. № 1–2 (82–83). С. 185–192.

16. Stepanova S., Alekseeva A., Khafizova L. Studies on the sorption mechanism of removing nickel ions from model waters by cereal grain husks // IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 2021. V. 720. Article No. 012038. doi: 10.1088/1755-1315/720/1/012038

17. Stepanova S., Alekseeva A., Suntsova M. Studies of removing copper ions from water with the seed coats of grain crops // E3S Web of Conf. Sustainable Development of Industrial Region. 2023. V. 389. Article No. 03025. doi: 10.1051/e3sconf/202338903025

18. Макаревич Н.А., Богданович Н.И. Теоретические основы адсорбции. Архангельск: САФУ им. М.В. Ломоносова, 2015. 350 с.

19. Пирузян А.В., Боковикова Т.Н., Найденов Ю.В. Перспективный сорбент на основе отходов растительного сырья для очистки жиросодержащих сточных вод // Фундаментальные исследования. 2008. № 10. С. 62.

20. Никифорова Т.Е., Козлов В.А. Закономерности влияния природы полисахаридных материалов на распределение ионов тяжёлых металлов в гетерофазной системе биосорбент водный раствор // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 3. С. 243–271. doi: 10.7868/S0044185616030219

References

1. Galimova A.R., Tunakova Yu.A. Intake, content and effects of high concentrations of metals in drinking water on the body // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2013. No. 20. P. 165–169 (in Russian).

2. Stepanova S.V. Purification of water from copper ions by wastewater from the production of cellulose from cereal waste // Bulletin of the technological university. 2017. No. 19. P. 142–145 (in Russian).

3. Kolesnikov V.A., Nistratov A.V., Kolesnikova O.Yu., Kandelaki G.I. Integrated approach to neutralization of wastewater containing copper ions and EDTA ligand // Izv. vyssh. uchebn. zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2019. V. 62. No. 2. P. 108–114 (in Russian). doi: 10.6060/ivkkt.20196202.5779

4. Bokieva Sh.K., Toshev Sh.Sh., Dustov Kh.B. Research on chemical methods of oilfield wastewater treatment // Scientific progress. 2021. V. 1. No. 6. P. 904–908 (in Russian).

5. Nikolaeva L.A., Aikenova N.E., Demin A.V. Adsorption treatment of waste water from industrial enterprises with energy waste // Vestnik Nauchnogo tsentra VostNI. 2021. No. 2. P. 102–110 (in Russian). doi: 10.25558/VOSTNI.2021.69.62.041

6. Kumpanenko I.V., Dubanov M.V., Tameeva V.V. Waste water treatment from chemical productions dynamic adsorption method // Ros. Khim. Zh. 2021. V. 65. No. 4. P. 61–64 (in Russian). doi: 10.6060/rcj.2021654.10

7. Tatarintseva E.A., Arefieva O.A., Olshanskaya L.N., Petrov A.A., Bugarera F. Extraction of copper and zinc ions from wastewater by a sorbent on chitosan // Theoretical and Applied Ecology. 2023. No. 1. P. 148–153 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2023-1-148-153

8. Sud D., Mahajan G., Kaur M.P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – a review // Bioresour. Technol. 2008. V. 99. No. 14. P. 6017–6027. doi: 10.1016/j.biortech.2007.11.064

9. Aydin H., Bulut Y., Yerlikaya C. Removal of copper(II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents // J. Environ. Manage. 2008. V. 87. No. 1. P. 37–45. doi: 10.1016/j.jenvman.2007.01.005

10. Biswas S., Siddiqi H., Meikap B.C., Sen T.K., Khiadani M. Preparation and characterization of raw and inorganic acid-activated pine cone biochar and its application in the removal of aqueous-phase Pb^{2+} metal ions by adsorption // Water Air Soil Pollut. 2020. V. 231. Article No. 3. doi: 10.1007/s11270-019-4375-7

11. Shaikhiev I.G. Utilization of the *Quercus* trees components as sorption materials for the removal of pollutants from water. Literature review // Bulletin of the technological university. 2017. V. 20. No. 5. P. 151–160 (in Russian).

12. Karabaeva M.I., Mirsalimova S.R., Salikhanova D.S., Mamadaliyeva S.V., Ortikova S.S. Main directions

of use of waste of plant raw materials (peanut shells) as adsorbents (review) // *Khimija rastitel'nogo syr'ya*. 2022. No. 1. P. 53–69 (in Russian). doi: 10.14258/jcprm.2022019956

13. Shaikhieva K.I., Fridland S.V., Sverguzova S.V. Using of biomass and wastes of beans (*Phaseolus vulgaris*) and peas (*Pisum sativum*) processing as sorption material from pollutants removing from water environments (literature review) // *Khimija rastitel'nogo syr'ya*. 2021. No. 4. P. 47–64 (in Russian). doi: 10.14258/jcprm.2021049125

14. Abdel'-Gadir B.M., Dryakhlov O.V., Yagafarova G.G., Kuznetsova G.M., Nizameev I.R., Nefed'ev E.S. Modified plant sorbents for water treatment from oil contaminants // *Bashkir Chemical Journal*. 2019. V. 26. No. 2. P. 75–79 (in Russian). doi: 10.17122/bcj-2019-2-75-79

15. Nguyen T.K.T., Galimova R.Z., Dryakhlov V.O., Shaikhiev I.G., Sverguzova S.V., Voronina Yu.S. Purification of wastewater from ions of heavy metal with native and modified sawdust of *Acacia auriculiformis* // *Ekonomika stroitel'stva i prirodopol'zovaniya*. 2022. V. 1–2. No. 82–83. P. 185–192 (in Russian).

16. Stepanova S., Alekseeva A., Khafizova L. Studies on the sorption mechanism of removing nickel ions from

model waters by cereal grain husks // *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 2021. V. 720. Article No. 012038. doi: 10.1088/1755-1315/720/1/012038

17. Stepanova S., Alekseeva A., Suntsova M. Studies of removing copper ions from water with the seed coats of grain crops // *E3S Web of Conf. Sustainable Development of Industrial Region*. 2023. V. 389. Article No. 03025. doi: 10.1051/e3sconf/202338903025

18. Makarevich N.A. Theoretical foundations of adsorption. Arkhangel'sk: SAFU im. M.V. Lomonosova, 2015. 350 p. (in Russian).

19. Piruzyan A.V., Bokovikova T.N., Naydenov Yu.V. Promising sorbent based on waste plant raw materials for the treatment of fat-containing wastewater // *Fundamental research*. 2008. No. 10. P. 62 (in Russian).

20. Nikiforova T.E., Kozlov V.A. Regularities of the effects of the nature of polysaccharide materials on distribution of heavy metal ions in a heterophase biosorbent-water solution system // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2016. V. 52. No. 3. P. 243–271 (in Russian). doi: 10.7868/S0044185616030219